

## Verfahren zur Herstellung von Diaminodiarlylmethanen

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diaminodiarlylmethanen.

Diaminodiarlylmethane werden zumeist hergestellt durch Kondensation der entsprechenden Amine mit Formaldehyd oder seinen Speicherverbindungen. Diese

- 10 Speicherverbindungen sind beispielsweise handelsübliche wässrige Formalinlösungen, Paraformaldehyd, Trioxan oder hochkonzentrierte Formalinlösungen, wie sie in EP 1 167 343, EP 1 063 221 oder DE 100 27 778 beschrieben sind.

- 15 Zur Gewährleistung eines vollständigen Umsatzes von intermediär entstehenden Verbindungen, beispielsweise Aminobenzylaniinen, ist der Einsatz eines sauren Katalysators nötig. Das entstehende Roh – Diaminodiarlylmethan besteht aus einer Mischung von Zwei- und Dreiringverbindungen und höheren Oligomeren. Die Verbindungen liegen zumeist als ortho- und para-Isomere vor.

- 20 Ein Beispiel für Diaminodiarlylmethane ist 3,3'-dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, auch als Toluidinbase bezeichnet. Diese Verbindung kann als Vorprodukt für kernhydrierte Spezialamine eingesetzt werden, die vor allem als Epoxidharzhärter zur Herstellung von glasklarem Polyamid dienen. Eine weitere Einsatzmöglichkeit ist die Umsetzung der Toluidinbase mit Phosgen zu dem entsprechenden Spezialisocyanat.
- 25 Ein Verfahren zur Herstellung dieses Produktes nach dem Semibatch-Verfahren ist in DE 101 16 316 beschrieben.

- Ein weiteres technisch wichtiges Diaminodiarlylmethan ist Diaminodiphenylmethan, auch als Methylendianilin (MDA) bezeichnet. Diese Verbindung dient vorwiegend
- 30 als Vorprodukt zur Herstellung des entsprechenden Isocyanats Diphenylmethandiisocyanat (MDI), welches zumeist zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt wird. Die Herstellung von MDA kann kontinuierlich oder halbkontinuierlich erfolgen und ist vielfach in der Literatur beschrieben. Ein Semibatch-Verfahren zur Herstellung dieses Produktes ist in US 6,433,219 beschrieben.

- 35 Bei den genannten Verbindungen ist es wünschenswert, einen möglicht hohen Gehalt an Zweikern-Verbindungen im Reaktionsprodukt zu erhalten. Bei MDI besitzt das Zweikern-Produkt, und hier insbesondere das 4,4'-Isomere, eine große technische Bedeutung. Im Falle von Toluidinbase besteht überhaupt nur ein wesentlicher Markt für
- 40 die 4,4' Zweiringverbindung.

- Diese Zweiringverbindungen sind, eventuell auch nach erfolgter Kernhydrierung, einer Phosgenierung nach einem Gasphasenverfahren zugänglich, wie z.B. in EP 570 799 beschrieben. Höhere Oligomere sind der Phosgenierung in einem Gasphasen-
- 5 verfahren nicht zugänglich, da sie nicht unzersetzt verdampft werden können. Hersteller von Polyurethanen setzen in zunehmendem Maße bevorzugt Zweiringverbindungen ein, da diese eine geringere Viskosität aufweisen als höhere Oligomere. Ferner können sie bei ihrer Herstellung sowohl als MDI als auch als MDA durch Destillation gereinigt werden. Die Farbzahlen der aus Zweikern-MDI hergestellten
- 10 Polyurethane sind generell niedriger als die Farbzahlen der aus höheren Oligomeren, auch als Roh-MDI bezeichnet, hergestellten Polyurethane. Aus den Zweikernverbindungen können durch Umsetzung mit Polyolen Prepolymere hergestellt werden, die für viele Anwendungsbereiche bei der Herstellung von Polyurethanen geeignet sind.
- 15 Somit besteht ein hoher Bedarf für Zweikernverbindungen, und bei diesen besonders für die para-Isomere. Diese sollten mit hoher Selektivität zu eben diesen Verbindungen in der Stufe der Aminkondensation hergestellt werden. Durch einen erhöhten Gehalt an saurem Katalysator im Reaktionsgemisch in der Kondensationsstufe kann die Reaktion in Richtung eines erhöhten Anteils an Zweikern-Produkt und hierbei besonders der
- 20 4,4'-Zweiringverbindung verschoben werden. Ein weiterer Vorteil eines erhöhten Einsatzes von Säure ist die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Üblicherweise wird die Säure nach der Kondensation mit Basen neutralisiert und die entstehenden Salze abgetrennt. Dies führt zu einem hohen Verbrauch an Säure und Neutralisationsmitteln sowie zu einer unerwünschten Salzlast.
- 25 Die Säure kann nach der Kondensation auch durch Extraktion mit Wasser aus dem Kondensat entfernt werden. Dabei sinkt jedoch die Raum-Zeit-Ausbeute, und die Kreislaufströme steigen an.
- 30 In WO 01/58847 wird ein Verfahren zur Herstellung von MDA mit einem hohen Gehalt an Zweikern-Anteilen beschrieben, bei dem ein getrocknetes Kondensat von Anilin und der Darreichungsform des Formaldehyds bei einem molaren Verhältnis von 1,7 bis 100 in Gegenwart fester, anorganischer, saurer Katalysatoren umgesetzt wird. Dadurch sollen die Nachteile bei der Verfahrensführung mit Verwendung von Mineralsäuren,
- 35 insbesondere der erhöhte Verbrauch an Säure, die anschließend aufwendig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muss, vermieden werden.
- Das dort beschriebene Verfahren weist jedoch auch Nachteile auf. Dies sind insbesondere die ungenügende Standzeit des Katalysators durch Desaktivierung infolge
- 40 Belagsbildung mit Oligomeren, die Titration der Säuregruppen des Katalysators mit im

Anilin enthaltenen oder während der Reaktion gebildeten sekundären Aminen, wie N-Methylaminen, sowie die hohen Kosten für den Katalysator und für durch Wechsel und Regenerierung des Katalysators bedingte Stillstände, die durch eine entsprechende Standzeit des Katalysators ausgeglichen werden müssen.

5

Es wäre demzufolge wünschenswert, ein Verfahren zur Herstellung von Diamino-diarylmethanen mit einem hohen Gehalt an Zweikern-Anteilen zu entwickeln, bei dem die Säure als homogener Katalysator eingesetzt wird, ohne dass eine aufwendige Entfernung der Säure mit den damit verbundenen Nachteilen wie dem hohen Säureverbrauch und der erhöhten Salzfracht im Abwasser notwendig ist.

10

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass die Säure nach der Umsetzung ganz oder teilweise an einem basischen Ionenaustauscher adsorbiert wird.

15

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Diaminodiarylmethanen, umfassend die Schritte

a) Umsetzung eines aromatischen Amins mit einem Methylengruppen liefernden Agens in Gegenwart von homogenen sauren Katalysatoren,

b) Entfernung des homogenen sauren Katalysators aus dem Umsetzungsprodukt, und gegebenenfalls

c) Aufarbeitung und Reinigung des Umsetzungsprodukts,

dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des homogenen sauren Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Adsorption an einem festen Adsorptionsmittel erfolgt.

30

Gegebenenfalls ist es möglich, das Reaktionsgemisch nach der Adsorption des homogenen sauren Katalysators noch einer Nachneutralisation mit üblichen basischen Neutralisationsmitteln, wie Aminen oder Alkalihydroxiden, zu unterziehen, um letzte Spuren der Säure zu entfernen. Die hierbei anfallende Salzlast ist jedoch wesentlich

geringer als bei einer Neutralisation der gesamten Menge des homogenen sauren Katalysators mit basischen Neutralisationsmitteln. Für bestimmte Einsatzgebiete der Diaminodiarylmethane, beispielsweise der Herstellung von Polyisocyanaten, kann auch ein Restgehalt an Säure im Produkt verbleiben.

Das Adsorptionsmittel ist vorzugsweise ein auf Basis von höheren Oligomeren des Diphenylmethandiamins oder auf Basis eines aktiven basischen Zentren aufweisenden anorganischen oder organischen Trägermaterials hergestellter basischer Ionentauscher.

5

Die Basenstärke dieser Ionenaustauscher weicht vorzugsweise +/- 1,0 pK<sub>B</sub>-Einheiten, insbesondere +/- 0,5 pK<sub>B</sub>-Einheiten von der des aromatischen Amins in wässriger Lösung ab. Die Bestimmung der Basenstärke des Amins und des Ionenaustauschers kann mittels Säure-Base-Titration erfolgen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die aktiven basischen Zentren des Adsorptionsmittels zu > 80 %, bevorzugt > 90 %, insbesondere > 95 % aus aromatischen oder aliphatischen Aminen, insbesondere Anilin- und Toluidineinheiten.

15

Der als Adsorptionsmittel eingesetzte Ionentauscher kann entweder aus auf einem Träger aufgebrachten aktiven Zentren oder aus einem Polymer oder Copolymer, enthaltend diese aktiven Zentren, bestehen. Als Träger eignen sich Polymere, übliche anorganische Träger, Aktivkohlen oder Metalle. Die Bindung der aktiven Komponenten auf diesen Trägern kann über van-der-Waals, bevorzugt über ionische und besonders bevorzugt über kovalente Bindungen, beispielsweise durch Verwendung von C-C oder O-Si-C-Brücken, erfolgen.

20

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Adsorptionsmittel höhere Oligomere von Diphenylmethandiaminen eingesetzt, welche die notwendigen aktiven Zentren enthalten. Diese Oligomere können beispielsweise durch Kondensation von aromatischen Aminen mit einem Methylengruppen liefernden Agens, insbesondere in Gegenwart von homogenen sauren Katalysatoren, unter solchen Bedingungen hergestellt werden, bei denen der Aufbau von hochmolekularen Reaktionsprodukten begünstigt ist. Derartige Produkte können auch hergestellt werden, indem Kondensationsprodukte von aromatischen Aminen mit einem Methylengruppen liefernden Agens, die ein geringeres Molekulargewicht aufweisen, insbesondere solche mit 2 bis 5 aromatischen Kernen im Molekül, in geeigneter Weise miteinander vernetzt werden. Wesentlich ist, dass die Oligomere unter den Bedingungen der Adsorption fest sind. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von höheren Kondensationsprodukten aus Anilin oder Toluidin und Carbonylverbindungen, bevorzugt Ketonen und/oder Aldehyden, insbesondere Formaldehyd.

25

30

35

40

In weiteren einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Adsorptionsmittel Ionentauscher einem Träger mit darauf befindlichen aktiven Zentren eingesetzt. Die aktiven Zentren können Bestandteil des Trägers oder nachträglich auf

den Träger aufgebracht sein. Die Träger müssen in der letztgenannten Ausführungsform für das Aufbringen der aktiven Zentren geeignet sein.

- Als polymere Träger eignen sich beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol,  
5 Polyamide, Polyester, Polyether, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyketone, Polyurethane, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen.

Geeignete polymere Träger sind auch Copolymeren, erhältlich durch Polymerisation  
10 mindestens eines Kondensationsproduktes aus mindestens einer Verbindung, die in der Lage ist, mit einer Carbonsäure oder einem Derivat einer Carbonsäure zu reagieren, mindestens einem Mol pro Mol dieser Verbindung einer Carbonsäure, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon, und gegebenenfalls einer weiteren Verbindung mit einem mittleren  
15 Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in der Hauptkette, wie sie beispielsweise in WO 99/57161, Seiten 29 bis 30, beschrieben sind.

Eine weitere Gruppe von polymeren Trägern sind vernetzbare Polymere. Diese werden  
20 erhalten durch radikalische Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation von Monomerbausteinen, die neben den Gruppen, über die der Polymeraufbau erfolgt, noch eine oder mehrere weitere reaktive Gruppen aufweisen, so dass die vernetzbaren Polymere schon bei der Polymerherstellung gebildet werden. Typische Beispiele hierfür sind Polyester, die unter Verwendung von ungesättigten Carbonsäuren,  
25 beispielsweise (Meth)acrylsäure, hergestellt werden. Derartige Polymere werden beispielsweise in WO 99/57161, Seiten 22 bis 28, beschrieben.

Als anorganische Träger werden beispielsweise Oxide, wie Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Titandioxid, Mischoxide, beispielsweise der Elemente  
30 Silizium, Calcium, Aluminium, Magnesium, Titan, Silicate wie Leiter-, Ketten-, Schicht- und Gerüstsilicate, wie Talk, Porphyrit, Muskovit, Zeolith, Feldspäte, Wollastonit, Glimmer, Carbonate und/oder Phosphate verwendet

Der erfindungsgemäß verwendete Ionentauscher wird bevorzugt in Form von Granulat  
35 oder Extrudat eingesetzt. Das Verhältnis aus Oberfläche und Volumen der Formkörper beträgt dabei  $> 0,2 \text{ mm}^{-1}$ , bevorzugt  $> 0,5 \text{ mm}^{-1}$ , besonders bevorzugt  $> 1 \text{ mm}^{-1}$ . Das Partikelvolumen beträgt  $< 300 \text{ mm}^3$ , bevorzugt  $< 100 \text{ mm}^3$ , besonders bevorzugt  $< 50 \text{ mm}^3$ . Der Feinanteil, das sind Partikel mit  $< 0,1 \text{ mm}^3$ , beträgt  $< 10 \text{ Gew.-\%}$ , bevorzugt  $< 5 \text{ Gew.-\%}$ .

Die Formkörper des Ionentauschers werden vorzugsweise in basischem Zustand in ein Festbett eingebbracht. Der Ionentauscher kann in einem Zwei- oder Dreiphasencyclus aus Adsorption, optional Spülung und Regenerierung betrieben werden.

- 5 Die jeweiligen Fließgeschwindigkeiten liegen dabei zumeist unter 30 Bettvolumen, bevorzugt < 10 Bettvolumen, besonders bevorzugt < 5 Bettvolumen pro Stunde.

Der Ionentauscher besitzt eine Porosität bzw. in der Reaktionsmischung ein Quellverhalten, so dass sich im Betrieb für im Formkörper diffundierendes, reines Anilin bei

- 10 20°C ein scheinbarer Diffusionskoeffizient  $> 10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$ , bevorzugt  $> 5 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$  ergibt.

Der scheinbare Diffusionskoeffizient ist dabei definiert als  $D = \frac{I}{d\bar{A} \cdot \bar{\nabla}c}$  mit dem

messbaren Strom I [mol/s] durch ein kleines Flächenelement dA und der Konzentration an Amin c [mol/l] bezogen auf die freie flüssige Phase, d.h. ohne Berücksichtigung des Volumens, welches durch den Ionentauscher eingenommen wird. D kann leicht durch

- 15 Methoden wie Pulsed Field-Gradient NMR oder Austauschexperimente bestimmt werden.

Wie beschrieben, erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus der Umsetzung der aromatischen Amine mit dem Methylengruppen liefernden Agens durch die Ent-

- 20 fernung des sauren Katalysators mit einem Adsorptionsmittel.

Dabei wird im ersten Schritt das zurückzugewinnende Säureanion enthaltende Reaktionsgemisch über das Adsorptionsmittel geleitet. Die Adsorbierphase wird beendet, sobald die Konzentration des Säureanions in der austretenden Lösung

- 25 > 50 %, bevorzugt > 10 %, besonders bevorzugt > 1 % der eintretenden Lösung ist.

Der Restgehalt an Säure, der im Reaktionsgemisch verbleiben kann, richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatzzweck des Diaminodiararylmetans. Entsprechend kann der Apparat, insbesondere das Festbett, in dem sich das Adsorptionsmittel befindet, ausgelegt werden. Es ist auch möglich, mehrere derartige Apparate hintereinander

- 30 anzuordnen, oder mehrere derartige Apparate parallel zu schalten, um den Produktstrom bei Bedarf von einem auf den anderen Apparat umzuschalten.

Wenn die Aufnahmekapazität des Adsorptionsmittels erreicht ist, erfolgt seine Regenerierung. Vor der Regenerierung kann eine Spülphase durchgeführt werden.

- 35 Dabei wird das im Ionentauscherbett verbliebene Produkt im Gegenstrom mit einer Base, insbesondere einem Amin, bevorzugt dem als Edukt eingesetzten Amin, in den mit Säure beladenen Produktstrom ausgespült. Dadurch werden auch Diaminodiararyl-methan und andere Bestandteile des Produktstroms, die sich an der Oberfläche des

Adsorptionsmittels abgesetzt haben und somit dessen Wirksamkeit beeinträchtigen, entfernt.

- Die Regenerierung erfolgt insbesondere durch Behandlung mit einer Base, insbesondere einem Amin, vorzugsweise im Gegenstrom. Bevorzugt wird zur Regeneration das Einsatzprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet, also bei der Herstellung von MDA Anilin und bei der Herstellung von Toluidinbase Toluidin. Das mit der Säure beladene Amin kann, gegebenenfalls im Gemisch mit dem bei der Spülung anfallenden Produktstrom, von der Regenerierung direkt dem erfindungsgemäßen Verfahren wieder als Einsatzprodukt zugeführt werden, wobei gegebenenfalls durch Zusatz weiterer Säure oder Abtrennung, bevorzugt destillativer Abtrennung von Amin das für das Verfahren notwendige Verhältnis von Säure zu Amin eingestellt werden kann. Durch diese Ausgestaltung des Verfahrens kann der überwiegende Teil der Säure im Kreislauf gefahren werden, was zu einer Einsparung an Säure und Neutralisationsmittel sowie zu einer Verringerung der Menge an Abfallprodukten führt.

- Die Regenerierung ist beendet, wenn die Konzentration des Säureanions in der austretenden Lösung < 20 %, bevorzugt < 10 %, besonders bevorzugt < 1 % der zu Beginn der Regenerationsprozesses in der austretenden Lösung enthaltenen Konzentration der Säureanionen ist.

- Regenerierlösungen und gegebenenfalls Spüllösungen werden durch Destillation und/oder Aufstocken mit Amin und/oder Säure wieder zu einer für die vorgeschaltete Formaldehydkondensation geeigneten Zusammensetzung konditioniert.
- Die Herstellung der Diaminodiararyl methane erfolgt, wie oben beschrieben, durch Umsetzung eines aromatischen Amins mit einem Methylengruppen liefernden Agens in Gegenwart von homogenen sauren Katalysatoren. Derartige Verfahren sind allgemein bekannt und beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München Wien, 3. Auflage, 1993, Seiten 76 bis 86, sowie in einer großen Zahl von Patentanmeldungen, beispielsweise WO 99/40059, beschrieben.

- Als Methylengruppen lieferndes Agens wird vorzugsweise Formaldehyd oder eine Formaldehyd abspaltende Verbindung eingesetzt. Insbesondere wird der Formaldehyd als wässrige Formalinlösung, alkoholische Formalinlösung, Halbacetal, Methylenimin eines primären Amins oder N,N'-Methylendiamin eines primären oder sekundären Amins sowie Paraformaldehyd eingesetzt. Bevorzugt sind wässrige Formalinlösung und Methylenimin oder Di-, Oligo- oder Polymere N,N'-Methylendiamine der Einsatzprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens, also bei der Herstellung von MDA Anilin und bei der Herstellung von Toluidinbase Toluidin.

Als homogene saure Katalysatoren werden insbesondere Mineralsäuren, und hier bevorzugt Salzsäure, eingesetzt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder batchweise, vorzugsweise kontinuierlich oder halbkontinuierlich, durchgeführt werden.

Bei der kontinuierlichen Fahrweise werden die Reaktanden in dem gewünschten Verhältnis zueinander in einen Reaktor eindosiert und diesem Reaktor eine dem

- 10 Zustrom gleiche Menge an Reaktionsprodukt entnommen. Als Reaktoren kommen beispielsweise Rohrreaktoren zum Einsatz. Bei der kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Fahrweise werden die Reaktanden in einen vorzugsweise mit einem Rührer und/oder einem Umpumpkreis versehenen Batchreaktor dosiert, aus dem das ausgereagierte Reaktionsprodukt entnommen und der Aufarbeitung zugeführt wird.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einem molaren Verhältnis von Anilin zu Formaldehyd größer 2 durchgeführt. Das molare Verhältnis von Säure zu Anilin ist vorzugsweise größer 0,05. Bei diesen Verhältnissen kommt es zu einer verstärkten Bildung der jeweiligen Zweikernprodukte in der Reaktionsmischung.

20

Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 200°C, vorzugsweise zwischen 20 und 150°C und insbesondere zwischen 40 und 120°C durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass mit der Erhöhung der Temperatur der Anteil der 2,2'- und 2,4'-Isomeren im Reaktionsprodukt ansteigt.

25

Der Druck bei der Umsetzung beträgt 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 10 bar absolut.

Bei der batchweisen und halbkontinuierlichen Durchführung der Reaktion kann nach der vollständigen Dosierung der Einsatzstoffe das Reaktionsgemisch einer sog-

- 30 nannten Alterung unterzogen werden. Dazu wird das Reaktionsgemisch im Reaktor belassen oder in einen anderen, vorzugsweise gerührten Reaktor überführt. Dabei liegt die Temperatur des Reaktionsgemisches vorzugsweise über 75°C, insbesondere in einem Bereich zwischen 110 und 150°C.

- 35 An die Herstellung des Kondensationsprodukts schließt sich die erfindungsgemäße, oben näher beschriebene Aufarbeitung an.

Verbliebene Spuren an Säure im Reaktionsprodukt können mit Lauge neutralisiert werden. Die weitere Aufarbeitung der Produktmischungen erfolgt wie bei herkömm-

lichen Verfahren zur Herstellung derartiger Kondensationsprodukte, beispielsweise durch Phasentrennung, Destillation, und/oder chromatographische Trennmethoden.

Die so hergestellten und aufgearbeiteten Diaminodiarylimethane können nach den 5 üblichen und bekannten Verfahren weiterverarbeitet werden.

Das MDA kann beispielsweise durch Umsetzung mit Alkylenoxiden zu Polyetheralkoholen weiterverarbeitet werden.

10 Hauptsächlich wird das MDA mit Phosgen zu MDI umgesetzt. Derartige Verfahren sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben, beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München Wien, 3. Auflage, 1993, S. 76-86, sowie in einer großen Zahl von Patentanmeldungen, beispielsweise WO 99/40059 oder WO 99/54289.

15 Dazu wird üblicherweise das MDA und gegebenenfalls das Phosgen in einem inerten Lösungsmittel gelöst und zur Reaktion gebracht.

20 Das genannte Verfahren kann in üblichen Reaktoren, beispielsweise Rührkesseln, Rührkesselkaskaden, Kolonnen und/oder Rohrreaktoren bei bekannten Temperaturen von z.B. 50 bis 150°C, bevorzugt 70 bis 120°C, besonders bevorzugt 70 bis 100°C und einem Druck von 0,5 bis 10 bar, bevorzugt 0,8 bis 5 bar, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 bar in einer oder mehreren Stufen durchgeführt werden.

25 Beispielsweise kann die Phosgenierung durchgeführt werden durch eine zweistufige Umsetzung in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, wobei die erste Stufe der Phosgenierung in einem statischen Mischer und die zweite Stufe der Phosgenierung in einem Verweilzeitapparat durchgeführt werden.

30 Das durch die Phosgenierung hergestellte Roh-MDI kann durch übliche Verfahren, beispielsweise Destillation, gereinigt werden. Bevorzugt kann in einem ersten Reinigungsvorgang Phosgen und gegebenenfalls Lösungsmittel, bevorzugt weitgehend, besonders bevorzugt vollständig aus dem Reaktionsgemisch der Phosgenierung, d.h. dem Roh-MDI entfernt werden.

35 Bevorzugt kann anschließend gewünschtes monomeres MDI, beispielsweise 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-MDI und/oder Gemische enthaltend mindestens zwei diese Isomere, durch ein geeignetes Verfahren, bevorzugt durch Destillation, beispielsweise bei Drücken von 2 bis 50 mbar, bevorzugt 2 bis 20 mbar, und Temperaturen von

150 bis 250°C, bevorzugt 180 bis 230°C, und/oder bevorzugt durch Kristallisation, beispielsweise fraktionierte Kristallisation, abgetrennt werden.

- In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von MDI!
- 5 kann aus dem Roh-MDA das Zweikern-Produkt abgetrennt und mittels Gasphasenphosgenierung, wie beispielsweise EP 570 799 beschrieben, zu Zweikern-MDI umgesetzt werden.

- Das so hergestellte MDI kann insbesondere mit Verbindungen mit mindestens zwei  
10 aktiven Wasserstoffatomen zu Polyurethanen umgesetzt werden.

- Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, bei der Herstellung von Diaminodiarylimethanen die benötigte Menge an Säure deutlich zu reduzieren. Dadurch können die Herstellungskosten gesenkt und die als Abfallprodukt entstehende Salzmenge reduziert werden.  
15

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Diaminodiararylmethanen, umfassend die Schritte
  - 5 a) Umsetzung eines aromatischen Amins mit einem Methylengruppen liefernden Agens in Gegenwart von homogenen sauren Katalysatoren,
  - b) Entfernung des homogenen sauren Katalysators aus dem Umsetzungsprodukt,
- 10 c) Aufarbeitung und Reinigen des Umsetzungsprodukts.

dadurch gekennzeichnet, dass der homogene saure Katalysator durch Adsorption an einem festen Adsorptionsmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorptionsmittel ein auf Basis von höheren Oligomeren des Diphenylmethandiamins oder auf Basis eines funktionalisierten Trägermaterials hergestellter basischer Ionentauscher ist.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Basenstärke des Adsorptionsmittels +/- 1,0 pK<sub>B</sub>-Einheiten von der des aromatischen Amins in wässriger Lösung abweicht.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Basenstärke des Adsorptionsmittels +/- 0,5 pK<sub>B</sub>-Einheiten von der des aromatischen Amins in wässriger Lösung abweicht.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der saure Homogenkatalysator mit dem aromatischen Amin desorbiert und in die Umsetzung zurückgeführt wird.
- 35 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Schritt a) halbkontinuierlich durchgeführt wird.
- 40 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Amin ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Anilin und Alkyylaniline mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Amin ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Anilin und o-Toluidin.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Methylen-gruppen liefernden Agens Formaldehyd ist.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Formaldehyd als wässrige Formalinlösung oder Paraformaldehyd eingesetzt wird.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Ver-hältnis von Anilin zu Formaldehyd größer 2 ist
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Ver-hältnis von Säure zu Anilin größer 0,05 ist.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als homogene saure Katalysatoren Mineralsäuren eingesetzt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/006912

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07C209/78 C07C209/86 C07C211/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 13 554 A (BAYER AG) 6 November 1997 (1997-11-06) page 5, line 34 - page 7, line 15	1-3
Y	page 7, line 5 - line 13	1-13
Y	EUGEN MÜLLER: "METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE, Band I/1" 1958, GEORG THIEME VERLAG , STUTTGART (DE) , XP002306225 page 557 - page 558	1-13
Y	WO 99/40059 A (SCHWARZ HANS VOLKMAR ; SEYFERT WILFRIED (BE); BASF AG (DE); PENZEL ULR) 12 August 1999 (1999-08-12) page 5, line 25 - line 31; claims 1-14; example 3	1-13
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

18 November 2004

29/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/006912

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07C209/78 C07C209/86 C07C211/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 13 554 A (BAYER AG) 6 November 1997 (1997-11-06) page 5, line 34 - page 7, line 15 page 7, line 5 - line 13	1-3
Y	EUGEN MÜLLER: "METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE, Band I/1" 1958, GEORG THIEME VERLAG , STUTTGART (DE) , XP002306225 page 557 - page 558	1-13
Y	WO 99/40059 A (SCHWARZ HANS VOLKMAR ; SEYFERT WILFRIED (BE); BASF AG (DE); PENZEL ULR) 12 August 1999 (1999-08-12) page 5, line 25 - line 31; claims 1-14; example 3	1-13
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

18 November 2004

Date of mailing of the International search report

29/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rufet, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/006912

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& US 6 433 219 B1 13 August 2002 (2002-08-13) cited in the application -----	
Y	EP 0 329 075 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 23 August 1989 (1989-08-23) column 2, line 29 - line 43; examples 1,2 -----	1-13
Y	EP 0 109 931 A (ELPROCHINE AG) 30 May 1984 (1984-05-30) page 3, line 5 - line 22 -----	1-13
A	WO 94/23099 A (DU PONT) 13 October 1994 (1994-10-13) claims 1,3,7 -----	1-4,13
A	EP 0 462 697 A (DOW CHEMICAL CO) 27 December 1991 (1991-12-27) page 2, line 40 - line 44; claims 1-4; examples 1-14 -----	1-6,13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006912

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19613554	A	06-11-1997	DE	19613554 A1		06-11-1997
WO 9940059	A	12-08-1999	DE	19804915 A1		12-08-1999
			AU	2621799 A		23-08-1999
			BR	9907634 A		14-11-2000
			CA	2320477 A1		12-08-1999
			CN	1290245 T		04-04-2001
			DE	59905323 D1		05-06-2003
			WO	9940059 A1		12-08-1999
			EP	1270544 A1		02-01-2003
			EP	1053222 A1		22-11-2000
			ES	2198894 T3		01-02-2004
			JP	2002502838 T		29-01-2002
			PT	1053222 T		30-09-2003
			US	2002132953 A1		19-09-2002
			US	6433219 B1		13-08-2002
US 6433219	B1	13-08-2002	DE	19804915 A1		12-08-1999
			AU	2621799 A		23-08-1999
			BR	9907634 A		14-11-2000
			CA	2320477 A1		12-08-1999
			CN	1290245 T		04-04-2001
			DE	59905323 D1		05-06-2003
			WO	9940059 A1		12-08-1999
			EP	1270544 A1		02-01-2003
			EP	1053222 A1		22-11-2000
			ES	2198894 T3		01-02-2004
			JP	2002502838 T		29-01-2002
			PT	1053222 T		30-09-2003
			US	2002132953 A1		19-09-2002
EP 0329075	A	23-08-1989	JP	1211543 A		24-08-1989
			JP	5044932 B		07-07-1993
			CA	1305186 C		14-07-1992
			CN	1037328 A		22-11-1989
			DE	68902654 D1		08-10-1992
			DE	68902654 T2		11-03-1993
			EP	0329075 A1		23-08-1989
			ES	2052790 T3		16-07-1994
			US	4950807 A		21-08-1990
EP 0109931	A	30-05-1984	BR	8305870 A		29-05-1984
			DD	212524 A5		15-08-1984
			EP	0109931 A2		30-05-1984
			PT	77551 A , B		01-11-1983
			JP	59098042 A		06-06-1984
WO 9423099	A	13-10-1994	US	5340519 A		23-08-1994
			AU	677053 B2		10-04-1997
			AU	6523394 A		24-10-1994
			BR	9406502 A		02-01-1996
			CA	2159181 A1		13-10-1994
			DE	69428591 D1		15-11-2001
			DE	69428591 T2		18-07-2002
			EP	0692038 A1		17-01-1996
			ES	2164101 T3		16-02-2002
			JP	3299757 B2		08-07-2002
			JP	8508548 T		10-09-1996

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006912

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9423099	A	RU	2114940 C1	10-07-1998
		SG	43318 A1	17-10-1997
		WO	9423099 A1	13-10-1994
EP 0462697	A 27-12-1991	CA	2040949 A1	11-11-1991
		EP	0462697 A1	27-12-1991
		JP	4227706 A	17-08-1992
		US	5137943 A	11-08-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006912

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 C07C209/78 C07C209/86 C07C211/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 13 554 A (BAYER AG) 6. November 1997 (1997-11-06) Seite 5, Zeile 34 – Seite 7, Zeile 15 Seite 7, Zeile 5 – Zeile 13 -----	1-3
Y	EUGEN MÜLLER: "METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE, Band I/1" 1958, GEORG THIEME VERLAG , STUTTGART (DE) , XP002306225 Seite 557 – Seite 558 -----	1-13
Y	WO 99/40059 A (SCHWARZ HANS VOLKMAR ; SEYFERT WILFRIED (BE); BASF AG (DE); PENZEL ULR) 12. August 1999 (1999-08-12) Seite 5, Zeile 25 – Zeile 31; Ansprüche 1-14; Beispiel 3 -/-	1-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

18. November 2004

29/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL – 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rufet, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/006912

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	& US 6 433 219 B1 13. August 2002 (2002-08-13) in der Anmeldung erwähnt ----- EP 0 329 075 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 23. August 1989 (1989-08-23) Spalte 2, Zeile 29 – Zeile 43; Beispiele 1,2 -----	1-13
Y	EP 0 109 931 A (ELPROCHINE AG) 30. Mai 1984 (1984-05-30) Seite 3, Zeile 5 – Zeile 22 -----	1-13
A	WO 94/23099 A (DU PONT) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) Ansprüche 1,3,7 -----	1-4,13
A	EP 0 462 697 A (DOW CHEMICAL CO) 27. Dezember 1991 (1991-12-27) Seite 2, Zeile 40 – Zeile 44; Ansprüche 1-4; Beispiele 1-14 -----	1-6,13

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19613554	A	06-11-1997	DE	19613554 A1		06-11-1997
WO 9940059	A	12-08-1999	DE	19804915 A1	12-08-1999	
			AU	2621799 A	23-08-1999	
			BR	9907634 A	14-11-2000	
			CA	2320477 A1	12-08-1999	
			CN	1290245 T	04-04-2001	
			DE	59905323 D1	05-06-2003	
			WO	9940059 A1	12-08-1999	
			EP	1270544 A1	02-01-2003	
			EP	1053222 A1	22-11-2000	
			ES	2198894 T3	01-02-2004	
			JP	2002502838 T	29-01-2002	
			PT	1053222 T	30-09-2003	
			US	2002132953 A1	19-09-2002	
			US	6433219 B1	13-08-2002	
US 6433219	B1	13-08-2002	DE	19804915 A1	12-08-1999	
			AU	2621799 A	23-08-1999	
			BR	9907634 A	14-11-2000	
			CA	2320477 A1	12-08-1999	
			CN	1290245 T	04-04-2001	
			DE	59905323 D1	05-06-2003	
			WO	9940059 A1	12-08-1999	
			EP	1270544 A1	02-01-2003	
			EP	1053222 A1	22-11-2000	
			ES	2198894 T3	01-02-2004	
			JP	2002502838 T	29-01-2002	
			PT	1053222 T	30-09-2003	
			US	2002132953 A1	19-09-2002	
EP 0329075	A	23-08-1989	JP	1211543 A	24-08-1989	
			JP	5044932 B	07-07-1993	
			CA	1305186 C	14-07-1992	
			CN	1037328 A	22-11-1989	
			DE	68902654 D1	08-10-1992	
			DE	68902654 T2	11-03-1993	
			EP	0329075 A1	23-08-1989	
			ES	2052790 T3	16-07-1994	
			US	4950807 A	21-08-1990	
EP 0109931	A	30-05-1984	BR	8305870 A	29-05-1984	
			DD	212524 A5	15-08-1984	
			EP	0109931 A2	30-05-1984	
			PT	77551 A ,B	01-11-1983	
			JP	59098042 A	06-06-1984	
WO 9423099	A	13-10-1994	US	5340519 A	23-08-1994	
			AU	677053 B2	10-04-1997	
			AU	6523394 A	24-10-1994	
			BR	9406502 A	02-01-1996	
			CA	2159181 A1	13-10-1994	
			DE	69428591 D1	15-11-2001	
			DE	69428591 T2	18-07-2002	
			EP	0692038 A1	17-01-1996	
			ES	2164101 T3	16-02-2002	
			JP	3299757 B2	08-07-2002	
			JP	8508548 T	10-09-1996	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006912

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9423099	A		RU 2114940 C1 SG 43318 A1 WO 9423099 A1	10-07-1998 17-10-1997 13-10-1994
EP 0462697	A	27-12-1991	CA 2040949 A1 EP 0462697 A1 JP 4227706 A US 5137943 A	11-11-1991 27-12-1991 17-08-1992 11-08-1992